

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240983

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

C23C 4/10

C23F 15/00

F01D 5/28

(21)Application number : 2000-056940

(71)Applicant : HITACHI LTD
TOKYO ELECTRIC POWER CO INC:THE

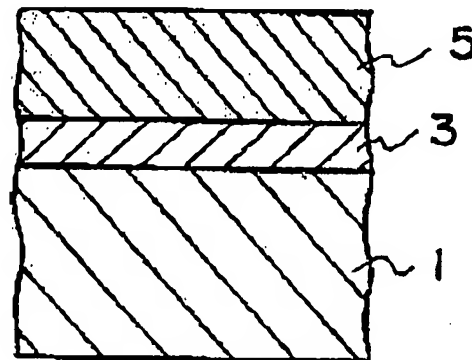
(22)Date of filing : 02.03.2000

(72)Inventor : ARIKAWA HIDEYUKI
KOJIMA YOSHIYUKI
WADA KATSUO
TSUCHIYA TOSHIKI
SHIMIZU MASANORI

(54) GAS TURBINE BLADE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a turbine blade improved in reliability.

SOLUTION: This gas turbine blade has a base material formed of a heat resisting alloy, a bond layer consisting of an alloy for coating the surface of this base material and having the high-temperature corrosion resistance higher than that of the base material and a ceramic layer for coating the surface of this bond layer in a segment to be exposed to combustion gases. This ceramic layer is a porous structure which consists essentially of ZrO_2 , contains ≥ 5 to ≤ 10 wt.% Sc_2O_3 and has porosity of ≥ 2 to ≤ 20 %.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3551883

[Date of registration]

14.05.2004

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240983

(P2001-240983A)

(43) 公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	B 3 G 0 0 2
4/10		4/10	4 K 0 3 1
C 2 3 F 15/00		C 2 3 F 15/00	4 K 0 4 4
F 0 1 D 5/28		F 0 1 D 5/28	4 K 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-56940(P2000-56940)

(22) 出願日 平成12年3月2日(2000.3.2)

(71) 出願人 000003108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

(72) 発明者 有川 秀行

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100060979

弁理士 鶴沼 辰之

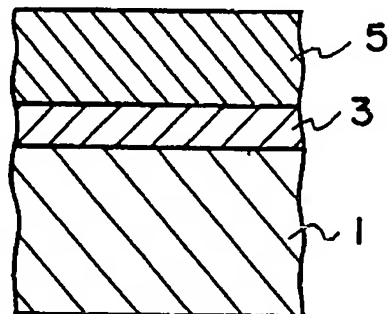
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスタービン翼

(57) 【要約】

【課題】 信頼性を向上したガスタービン翼を提供する。

【解決手段】 耐熱合金で形成された基材と、この基材の表面を被覆し、この基材よりも高温耐食性に優れた合金からなる結合層と、この結合層の表面を被覆するセラミック層とを少なくとも燃焼ガスに曝される部分に有し、このセラミック層は、 ZrO_2 を主成分とし、 Sc_2O_3 を5重量%以上10重量%以下含有し、気孔率が2%以上20%以下の多孔質組織であるガスタービン翼とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱合金で形成された基材と、該基材の表面を被覆し、該基材よりも高温耐食性に優れた合金からなる結合層と、該結合層の表面を被覆するセラミック層とを少なくとも燃焼ガスに曝される部分に有してなり、該セラミック層は、 ZrO_2 を主成分とし、 Sc_2O_3 を5重量%以上10重量%以下含有し、気孔率が2%以上20%以下の多孔質組織であるガスタービン翼。

【請求項2】 前記セラミック層の厚さが0.05mm以上0.5mm以下であることを特徴とする請求項1に記載のガスタービン翼。

【請求項3】 請求項1または2に記載のガスタービン翼を備えてなるガスタービン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスタービン翼に係り、特に、高温腐食耐性を有するガスタービン翼に関する。

【0002】

【従来の技術】高温環境で使用するガスタービンの動翼や静翼などでは、特開平10-110279号公報などに、基材となる耐熱合金、この耐熱合金の表面をこの耐熱合金よりも高温耐食耐酸化性の高い合金からなる結合層で覆い、さらにこの結合層を、 ZrO_2 を主成分とするセラミック層で覆って高温耐久性を向上することが提案されている。

【0003】セラミック層は、セラミック層で覆われる基材部分の温度低減を図る熱遮へいコーティングとして用いられ、その代表的な構成は、例えばMCrAlY合金層を結合層とし、その上に熱伝導率の小さい ZrO_2 系セラミック層を設けたものである。 ZrO_2 系セラミックはCaO、MgO、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 などの添加剤を加えた組成で、添加剤は ZrO_2 の相変態を防止する役割をはたし、相変態での寸法変化に伴うセラミック層の損傷を防いでいる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような従来のガスタービン翼では、セラミック層の形成により耐熱性は向上するが、セラミック層の高温腐食に対する検討がなされていない。すなわち、例えば腐食を引き起こす成分を含む燃料などを用いる場合など高温環境で腐食性の高いガスに曝されるガスタービンにおいて、燃焼ガスに曝される動翼や静翼などでは、高温腐食によるセラミック層の損傷や剥離などが発生し易い。セラミック層が損傷や剥離した場合、耐熱性が低減することに加え、セラミック層の損傷が合金被覆層や基材にも伝播することもあり、ガスタービン翼の損傷を招いてしまう。したがって、従来のガスタービン翼では、高温腐食が発生し易い環境で用いられる場合、高温腐食が発生し難い環境で用いられている場合に比べ信頼性が低下してしまう。

このため、ガスタービンの短期間での定期点検や、ガスタービン翼の補修または交換などを行う必要があり、保守点検などの手間やコストの増加を招いている。

【0005】ここで、特開平10-110279号公報などに記載されているような ZrO_2 を主成分とし、添加剤としてCaO、MgO、 Y_2O_3 などを含むセラミック層では、高温腐食作用により、添加剤であるCaO、MgO、 Y_2O_3 などが新たな化合物となってセラミック層中から消耗消失し、その結果セラミック層の損傷や剥離などによるガスタービン翼の損傷が生じる。このため、添加剤としてCaO、MgO、 Y_2O_3 などを含むセラミック層では高温腐食耐性を向上することはできない。一方、添加剤としてCeO、 Sc_2O_3 を含むセラミック層も開示されているが、これらの添加剤を用いたセラミック層では、CeOを含むセラミックにおいて若干の高温腐食耐性の向上が認められること(B.A.Nagaraj: ASME, 89-GT-270, 1989)、 Sc_2O_3 を含む高密度の焼結セラミックで高温腐食耐性が向上すること(R.L.Jones: Surface and Coating Tech.1989)などの報告がある。しかし、CeOを含むセラミックでは、実用的には従来のものとほとんど変わらないレベルである。 Sc_2O_3 を含む高密度の焼結セラミックでは、高温腐食耐性が向上したとしても、気孔率が極めて低い高密度の焼結材を、例えばガスタービンなどのセラミック層として用いた場合、ガスタービンの起動、停止によって生じる熱応力に対するセラミック層の耐久性が得られずガスタービン翼の信頼性が低下してしまう。また、特開平10-110279号公報などでは、添加剤として Sc_2O_3 を含むセラミック層が十分な高温腐食耐性を得るための適切な組成や組織に関する検討はなされていない。

【0006】本発明の課題は、ガスタービン翼の信頼性を向上することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】高温腐食耐性と熱応力に対する耐久性を得るため、 ZrO_2 を主成分とし、添加剤として Sc_2O_3 を含むセラミック層、すなわち $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系セラミック層の多孔質組織、つまり気孔率に関して、熱サイクル試験によって熱応力耐性に関して検討した結果と、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ 系セラミック層の組成をバーナリグ高温腐食試験によって高温腐食耐性に関して検討した結果とから、本発明は、以下の手段により上記課題を解決する。

【0008】すなわち、耐熱合金で形成された基材と、この基材の表面を被覆し、この基材よりも高温耐食性に優れた合金からなる結合層と、この結合層の表面を被覆するセラミック層とを少なくとも燃焼ガスに曝される部分に有してなり、このセラミック層は、 ZrO_2 を主成分とし、 Sc_2O_3 を5重量%以上10重量%以下含有し、気孔率が2%以上20%以下の多孔質組織である耐

熱合金で形成されたガスタービン翼とする。

【0009】このように、添加剤である Sc_2O_3 を5重量%以上10重量%以下含有するセラミック層とすることにより、十分な高温腐食耐性を得ることができる。さらに、セラミック層を気孔率が2%以上20%以下の多孔質組織にすることで、熱応力が作用した場合でもその応力を多孔質組織により吸収する組織にすることができるので、セラミック層の熱応力に対する耐久性を向上することができる。すなわち、ガスタービン翼の信頼性を向上することができる。

【0010】さらに、結合層が、基材とセラミック層との間の熱膨張係数を有し、基材よりも高い耐腐食性と耐酸化性を備えた合金で形成されていれば、セラミック層が破損した場合、このセラミック層の破損の影響が基材に伝わるのを結合層が抑制するので好ましい。

【0011】このとき、気孔率が10%以上20%以下の多孔質組織とすれば、セラミック層の熱応力に対する耐久性を一層向上できるので好ましい。また、セラミック層の厚さが0.05mm以上0.5mm以下であれば、セラミック層の熱応力に対する耐久性を向上するために、セラミック層の気孔率を制御し易くできるので好ましい。

【0012】また、上記のいずれかのガスタービン翼を備えたガスタービンとすれば、腐食性の高い燃焼ガスを用いる場合でも、ガスタービンの信頼性を向上できる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用してなるガスタービン翼について図1乃至図4を参照して説明する。図1は、本発明を適用してなるガスタービン翼の一部分の断面構成を示す模式図である。図2は、セラミック層の気孔率に対するセラミック層の損傷発生までの回数を示す図である。図3は、セラミック層の Sc_2O_3 含有量に対するセラミック層の損傷発生までの回数を示す図である。図4は、本発明を適用してなるガスタービン動翼の一例を示す斜視図である。

【0014】本実施形態のガスタービン翼は、図1に示すように、Ni基またはCo基耐熱合金などで形成されている基材1の表面に、MCrAlY合金からなる結合層3を形成し、結合層3の表面に Sc_2O_3 を添加剤として含む ZrO_2 系セラミックからなるセラミック層5を形成した表面構造になっている。結合層3を形成するMCrAlY合金は、CoCrAlY合金、NiCrAlY合金、CoNiCrAlY合金のいずれかを用いている。また、このMCrAlY合金は、基材1を形成するNi基またはCo基耐熱合金よりも高温での耐腐食性と耐酸化性に優れ、かつ基材1を形成するNi基またはCo基耐熱合金と ZrO_2 系セラミックで形成されたセラミック層5との間の熱膨張係数を有している。最上部のセラミック層5は、 ZrO_2 を主成分とし、5重量%以上10重量%以下の Sc_2O_3 を添加剤として含み、

かつ、気孔率が20%以下、望ましくは10%以上20%以下の多孔質組織になっている。また、セラミック層5の厚さは、0.05mm以上0.5mm以下になっている。

【0015】以下に、高温腐食耐性と熱応力に対する耐久性を得るため、 ZrO_2 を主成分とし、添加剤として Sc_2O_3 を含むセラミック層、すなわち $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ セラミック層の適切な組成と組織について検討した結果を示す。

【0016】(実施例1) $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ セラミック層5の気孔率が熱応力に対する耐久性に及ぼす影響について、大気中での1100℃への加熱と170℃への冷却とを繰り返す熱サイクル試験により検討した。試験片は、Ni基耐熱合金IN-738(Ni-8.5%Co-16%Cr-2.6%W-1.8%Mo-1.75%Ta-0.9%Nb-3.4%Al-3.4%Ti-0.1%C-0.01%、いずれも重量%)を基材1とし、その上にMCrAlY合金であるCoNiCrAlY合金(Co-32%Ni-21%Cr-8%Al-0.5%Y、いずれも重量%)からなる厚さ0.15mmの結合層3を減圧雰囲気中プラズマ溶射にて形成し、その上に、厚さ0.3mmのセラミック層5を設けた構成である。基材1の寸法は、直径25mm、厚さ3mmである。セラミック層5は、大気中プラズマ溶射で形成された ZrO_2 を主成分として7.5重量% Sc_2O_3 を含む $\text{ZrO}_2-7.5\text{wt}\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ セラミック層であり、セラミック層5を形成するときの大気中プラズマ溶射時のプラズマ出力及び溶射原料粉末の粒径を変えることにより、種々の気孔率の組織を有するセラミック層5を得た。なお、セラミック層5の気孔率は光学顕微鏡による断面組織観察結果をもとにして求めた。表1は、 $\text{ZrO}_2-7.5\text{wt}\%\text{Sc}_2\text{O}_3$ セラミック層5のプラズマ出力、粉末の粒径がセラミック層5の気孔率に及ぼす影響を示す。

【0017】

【表1】

粉末粒径とプラズマ出力がセラミック層の気孔率(%)におよぼす影響

出力(kW) 粒径(μm)	35	40	45	50	55
5~10	—	21	24	20	15
10~44	—	24	20	17	15
44~70	—	—	26	26	24

このようにして得られた種々の気孔率の多孔質組織を有するセラミック層5を形成した試験片について熱サイクル試験を行った。この結果、図2に示すように、気孔率20%以下では熱サイクル試験によってセラミック層5に亀裂などの損傷が発生するまでの繰り返し数が350回以上であるのに対し、24%以上では100回以下で

あった。これは、気孔率が24%以上の場合、溶射された個々のセラミック粒子間の密着性が悪いため、熱応力によりセラミック層5が損傷し易くなるものと考えられる。一方、大気中プラズマ溶射では気孔率10%未満の組織を得ることは困難であったが、他の方法で気孔率が10%未満のセラミック層5を形成した場合、気孔率が2%以上の多孔質組織を形成することが可能であり、気孔率が2%以上10%未満のセラミック層5でも熱応力に対する耐久性を向上できる。さらに、気孔率が10%以上20%以下のセラミック層を形成すれば、熱応力に対する耐久性を一層向上できる。これらの結果から、熱応力に対する耐久性を向上したセラミック層5としては、気孔率を20%以下にすることが望ましく、さらに望ましくは気孔率を10%以上20%以下とする。なお、気孔率の制御において、溶射原料粉末の粒径と、溶射条件、すなわちプラズマ出力との関係を至適範囲に調整することで気孔率を20%以下にすることができる。

(実施例2) $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層5の組成が熱応力に対する耐久性に及ぼす影響について実施例1と同じ条件の熱サイクル試験により検討した。本実施例の試験片は、基材1、結合層3などの構成は実施例1と同様であるが、溶射原料粉末の粒径が10~44 μm 、プラズマ出力50 kWの条件で大気中プラズマ溶射し、気孔率が17%で、 Sc_2O_3 の含有量が2.5、5、7.5、10重量%の $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層5を形成している。

【0018】この結果、図3に示すように、 Sc_2O_3 の含有量が5重量%以上では、セラミック層5の損傷が発生するまでの繰返し数が300回以上であるのに対し、2.5重量%では30回で損傷が発生した。一方、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層5の Sc_2O_3 の含有量が10重量%より大きい場合には、セラミック層5の気孔率の制御が難しくなり、熱応力耐性を向上できなくなる場合がある。さらに、 ZrO_2 に対する Sc_2O_3 の完全安定化量は、ほぼ15%程度であるが、熱応力などをセラミック層5が吸収するためには、完全安定化状態ではなく、ある程度の相変態を伴った状態である方がよい。このため、熱応力に対する最大の耐性が得られるのは、図3に示される結果などから、 Sc_2O_3 の含有量が7.5重量%付近であると考えられ、含有量が10重量%より大きい場合には、安定化が進むにしたがって熱応力耐性は低下してしまう。また、含有量が10重量%より大きい場合には、 Sc_2O_3 のコストの問題も発生する。これらの結果から、熱応力に対する十分な耐久性を得られる $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層5は、 Sc_2O_3 の含有量を5重量%以上10重量%以下にすればよい。

【0019】ところで、高温環境で様々な腐食性の高いガスなどに曝されるガスタービン、例えばS、Na、Vなどを含む燃料や、NaClが存在する環境などにおい

てSなどを含む燃料を用いるガスタービンなどの燃焼ガスに曝される動翼や静翼などでは、高温腐食によるセラミック層の損傷や剥離が発生し易い。すなわち、燃料ガス中で SO_x 、V酸化物などが形成され、燃焼用空気中に含まれるNaCl等により、燃焼ガスに曝される動翼や静翼などの高温部材に損傷が生じる。損傷の形態の1例を挙げれば、NaCl- Na_2SO_4 などの熔融塩が形成され、これらがNi基またはCo基耐熱合金で構成される動翼や静翼などの表面に付着し、耐熱合金の高温硫化腐食が生じる。また、別の例として、Vが低融点のV酸化物、例えば、 V_2O_3 (融点: 890℃) となり、Ni基またはCo基耐熱合金の表面に熔融酸化物を形成し、この酸化物層を介して酸化が著しく加速される。この現象がVアタックであり、燃料中のNa等のアルカリ金属も燃焼ガス中でNaO等の酸化物となり、 $NaO-V_2O_3$ (融点: 630℃) 等の低融点の複合酸化物を形成し、Vアタックが更に加速する。したがって、S、Na、Vなどを含む燃料や、NaClが存在する環境などにおいてSなどを含む燃料を用いるガスタービンなどにおける腐食は、燃料中などのV、NaによるVアタック、燃焼用空気中などのNaClと燃料中などのSによる高温硫化腐食、またはそれらの複合条件などによって引き起こされる。

【0020】そこで、Vアタック、高温硫化腐食またはそれらの複合条件による腐食に対する耐久性、すなわち高温腐食耐性に関してバーナリグ高温腐食試験により、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層5の適切な組成を検討した。

【0021】(実施例3) $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層5に関して、Vアタックに対する耐久性についてバーナリグ高温腐食試験により検討した。試験片は、基材1、結合層3、セラミック層5からなる。基材1は、実施例1と同じNi基耐熱合金IN-738、寸法が直径9mm、長さ40mmのピン形状である。セラミック層5の構成は、実施例2と同じ、気孔率が17%で、 Sc_2O_3 の含有量が2.5、5、7.5、10重量%の $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミックである。表4は、0.1%S、50ppmV、5ppmNaの燃料を用いたバーナリグ高温腐食試験の結果を示す。試験片の温度は850℃、試験時間は100hである。表2中、試験結果で○印は外観上、亀裂などの損傷や剥離が認められないもの、×印は損傷や剥離が認められたものを示す。

【0022】

【表2】

バーナリグ高温腐食試験の結果

試験条件	$ZrO_2-Sc_2O_3$ の Sc_2O_3 含有量 (wt%)			
	2.5	5	7.5	10
850℃, 100h	×	○	○	○

燃料中 0.1%S, 50ppmV, 5ppmNa

Vリッチの燃料を用いたVアタックとなる本実施例の結果では、 Sc_2O_3 の含有量が5、7.5、10重量%の $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ セラミック層5を設けた試験片、すなわちセラミック被覆片は健全であった。一方、気孔率が23%で Sc_2O_3 の含有量が7.5重量%の $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ セラミック層5を用いて同様の試験を行った結果、セラミック層の剥離が生じた。

【0023】(実施例4) ZrO_2 系の種々のセラミック層を有する場合と種々のMCrAlY合金からなる層のみを有する場合のVアタックに対する耐久性についてバーナリグ高温腐食試験により検討した。試験片は、基材1、結合層3は実施例3と同じであり、気孔率が17%で Sc_2O_3 の含有量が7.5重量%の $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ セラミック層5を形成したセラミック被覆片の他に、比較例として、CeOの含有量が17重量%の ZrO_2-CeO セラミック層を形成したセラミック被覆片、そして Y_2O_3 の含有量が12重量%の $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ セラミック層を形成したセラミック被覆片である。さらに、比較例となる試験片として、実施例3と同じ基材1にCoNiCrAlY合金(Co-32%Ni-21%Cr-8%Al-0.5%Y)層のみを形成した合金被覆片と、CoCrAlY合金(Co-29%Cr-6%Al-0.5%Y)層のみを形成した合金被覆

バーナリグ高温腐食試験の結果

試験条件	ZrO ₂ -7.5 Sc ₂ O ₃	ZrO ₂ -17 CeO	ZrO ₂ -12 Y ₂ O ₃	CoNiCrAlY	CoCrAlY	CoNiCrAlY /Al 拡散
850℃, 100h	○	○	×	○	○	○
900℃, 100h	○	○	×	×	×	○
950℃, 100h	○	×	×	×	×	○

燃料中 0.1%S, 50ppmV, 5ppmNa

この結果、850～950℃のいずれの温度においても、本実施例の $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ セラミック被覆片では、亀裂などの損傷や剥離などが認められず健全であった。一方、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ セラミック被覆片は、いずれの温度でも剥離などが発生し、 ZrO_2-CeO セラミック被覆片及びMCrAlY合金層のみの試験片では、900、950℃で剥離や減肉損傷などが認められた。CoNiCrAlY/Al拡散処理片ではほぼ健全であった。

【0026】(実施例5) ZrO_2 系の種々のセラミック層を有する場合と種々のMCrAlY合金からなる層

バーナリグ高温腐食試験の結果

試験条件	ZrO ₂ -7.5 Sc ₂ O ₃	ZrO ₂ -17 CeO	ZrO ₂ -12 Y ₂ O ₃	CoNiCrAlY	CoCrAlY	CoNiCrAlY /Al 拡散
850℃, 100h	○	○	×	○	○	○
850℃, 500h	○	×	×	×	×	×

燃料中 0.1%S, 50ppmV, 50ppmNa

燃料ガス中 4ppmNa (NaCl水溶液で添加)

片、さらにCoNiCrAlY合金(Co-32%Ni-21%Cr-8%Al-0.5%Y)層とAl拡散処理とを組み合わせたCoNiCrAlY/Al拡散処理片を試験した。

【0024】セラミック被覆片の結合層3はCoNiCrAlY合金で、2種の合金被覆片、そしてCoNiCrAlY/Al拡散処理片の全てにおいて、MCrAlY合金層は、厚さが0.15mmで、減圧雰囲気中プラズマ溶射で形成されている。減圧雰囲気中プラズマ溶射の条件はプラズマ出力45kW、雰囲気圧力100Torr、溶射距離250mmである。また、CoNiCrAlY/Al拡散処理片でのAl拡散処理は、Al、Al₂O₃、NH₄Clの混合粉末を用いAr雰囲気中で750℃、2hの加熱処理を行なった後、真空中で1121℃、2hの拡散処理を実施した。表3は、0.1%S、50ppm、5ppmNaの燃料を用い、試験片の温度が850、900、950℃、試験時間が100hの結果を示す。本実施例の試験条件は、実施例3と同じくVリッチ燃料であり、Vアタックが主となる条件の試験となる。

【0025】

【表3】

のみを有する場合におけるVアタックと高温硫化腐食との複合条件に対する耐久性についてバーナリグ高温腐食試験により検討した。試験片は、実施例4と同じ6種の試験片を用いた。表4は、0.1%S、50ppmV、50ppmNaを燃料として用い、更に燃焼ガス中に4ppmNaとなるようにNaCl水溶液を添加し、試験片の温度が850℃、試験時間が100、500hの結果を示す。

【0027】

【表4】

この結果、500hの長時間試験で健全であったのは $ZrO_2 - Sc_2O_3$ セラミック被覆片のみであり、その他の2種のセラミック被覆片、2種の合金被覆片、そして $CoNiCrAlY/Al$ 拡散処理片のいずれも剥離や減肉損傷などが生じていた。

【0028】(実施例6) ZrO_2 系の種々のセラミック層を有する場合と種々の $MCrAlY$ 合金からなる層のみを有する場合におけるVアタックと高温硫化腐食との複合条件に対する耐久性について別の条件のバーナリ

バーナリグ高温腐食試験の結果

試験条件	$ZrO_2-7.5$ Sc_2O_3	ZrO_2-17 CeO	ZrO_2-12 Y_2O_3	$CoNiCrAlY$	$CoCrAlY$	$CoNiCrAlY$ /Al 拡散
850℃, 100h	○	○	×	○	○	○
950℃, 100h	○	×	×	×	×	×

燃料中 0.1% S, 50ppmV, 5ppmNa

燃料ガス中 32ppmNa (NaCl 水溶液で添加)

この結果、 $ZrO_2 - Sc_2O_3$ セラミック被覆片は850℃では健全、950℃では表面に若干の損傷が認められたがほぼ健全であった。一方、 $ZrO_2 - CeO$ セラミック被覆片や $ZrO_2 - Y_2O_3$ セラミック被覆片は、いずれも剥離や損傷などが生じ、2種の合金被覆片では減肉損傷などが生じていた。 $CoNiCrAlY/Al$ 拡散処理片では850℃では健全であったが、950℃では損傷が生じていた。

【0030】実施例3から実施例6の高温腐食耐性に関する結果より、気孔率が20%以下で5重量%以上10重量%以下の Sc_2O_3 を含む $ZrO_2 - Sc_2O_3$ セラミック層5を備えたセラミック被覆片にすれば、Vアタック、高温硫化腐食、Vアタックと高温硫化腐食との複合条件下、Vアタックと高温硫化腐食との複合条件下において高温硫化腐食を加速した条件下などで十分な耐久性を得られることが明らかになった。

【0031】このように、実施例1と実施例2の熱応力耐性に関する結果と、実施例3から実施例6の高温腐食耐性に関する結果などから、セラミック層5が ZrO_2 を主成分として5重量%以上10重量%以下の Sc_2O_3 を添加剤として含み、かつ、気孔率が2%以上20%以下である本実施形態のガスタービン翼では、十分な高温腐食耐性を得ることができ、かつ、熱応力に対する耐久性を得ることができるため、ガスタービン翼の信頼性を向上することができる。さらに、信頼性が向上し、使用寿命を長くできることにより、ガスタービン翼の定期点検、補修、または交換などの期間を延長することができ、保守点検などの手間やコストを低減することができる。

【0032】加えて、実施例2で示したように、セラミック層5の気孔率を10%以上20%以下にすれば、熱応力に対する一層十分な耐久性を得ることができる。また、セラミック層5の厚さに対する制限は無いが、セラ

グ高温腐食試験により検討した。試験片は、実施例4と同じ6種の試験片を用いた。表5は、0.1%Na、50ppmV、50ppmNaを燃料として用い、更に燃焼ガス中に、燃焼ガス中に32ppmNaになるようにNaCl水溶液を過剰添加し、試験片の温度が850、950℃、試験時間が100hの結果を示す。本実施例は、高温硫化腐食を加速した試験となる。

【0029】

【表5】

ミック層5の厚さが0.5mmより厚くなるとセラミック層5の気孔率を制御し難くなり、また、厚さが0.05mm未満になるとセラミック層5が薄くなり過ぎ、高温腐食耐性が低下してしまう。したがって、本実施形態のように、セラミック層5の厚さは、0.05mm以上0.5mm以下であるのが望ましい。

【0033】また、結合層3は、基材1とセラミック層5との間の熱膨張係数を有し、かつ耐腐食性と耐酸化性を備えた様々な合金で形成することができるが、本実施形態のような $CoCrAlY$ 合金、 $NiCrAlY$ 合金、 $CoNiCrAlY$ 合金などの $MCrAlY$ 合金は、基材1とセラミック層5との間の熱膨張係数を有し、かつ他の合金に比べ耐腐食性と耐酸化性に優れているので、結合層3を形成する上で好ましい。ところで、結合層3を設けず基材1の表面に直接セラミック層5を形成した場合、基材1とセラミック層5との熱膨張係数の差により、セラミック層5が損傷し、基材1を熱や高温腐食などから保護できなくなってしまう。このため、結合層3が基材1とセラミック層5との間の熱膨張係数を有していることで、基材1とセラミック層5との熱膨張係数の差を結合層3が緩衝し、セラミック層5の損傷を防ぐことができる。

【0034】さらに、実施例5、6に示すように、 $CoNiCrAlY/Al$ 拡散処理片では、一部の試験条件、すなわちVアタックと高温硫化腐食との複合条件での長時間試験を除き、ほぼ健全であったが、基材1に $CoNiCrAlY/Al$ 拡散処理層を形成しただけでは、十分な高温耐性が得られない。しかし、本発明の1つの組み合わせとして、 $ZrO_2 - Sc_2O_3$ セラミック層5の下部の結合層3として $MCrAlY$ 合金と Al 拡散処理とを組み合わせた $MCrAlY/Al$ 拡散処理コーティングによる結合層を用いることにより、ガスタービン翼の高温腐食耐性をさらに向上できる。ただし、

Al 拡散処理を行いAlリッチな状態になることで、結合層の機械的強度が低下する場合があるため、MCrAlY/Al 拡散処理コーティングによる結合層を有するガスタービン翼では、用途が制限される場合がある。なお、MCrAlY/Al 拡散処理コーティングによる結合層を用いた場合でも、セラミック層が ZrO_2-CeO セラミック層や $ZrO_2-Y_2O_3$ セラミック層では高温腐食耐性を向上することはできない。

【0035】また、本実施形態では、セラミック層5を大気中プラズマ溶射により、結合層3を減圧雰囲気中プラズマ溶射で形成したが、セラミック層5や結合層3は、様々な形成方法で形成することができる。ただし、 $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層5は、組織制御、すなわち気孔率制御の点からプラズマ溶射を用いるのが望ましく、MCrAlY合金からなる結合層3では、内部欠陥の無い緻密な組織を得る上で、減圧雰囲気中プラズマ溶射、または高速ガス溶射を用いるのが望ましい。さらに、MCrAlY/Al 拡散処理層からなる結合層3を形成する場合には、Al 拡散処理として粉末バック法またはAl-CVD法を用いるのが望ましい。

【0036】ところで、本実施形態のガスタービン動翼7では、図4に示すように、燃焼ガスに曝される翼9の全面と、プラットホーム11の翼9が形成された面13とに $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層を形成している。ガスタービン動翼7において $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層を形成する領域は、これに限らず、高温損傷が生じ易い翼9の前縁部15、翼9の背17側、翼9腹19側のいずれかの部分のみに $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層を形成することもできる。また、ガスタービン静翼の場合は、燃焼ガスに曝される翼面全体またはエンドウォールなどに $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層を形成する。なお、熱応力の作用が相対的に大きいガスタービン動翼7では、気孔率が10%以上20%以下

の本実施形態の $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層を形成し、熱応力の作用が相対的に小さいガスタービン静翼では、気孔率が2%以上10%以下の本実施形態の $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層を形成してもよい。

【0037】さらに、本実施形態の $ZrO_2-Sc_2O_3$ セラミック層を備えたガスタービン翼を備えたガスタービンを構成すれば、S、V、Na等を含む燃料など、高温腐食を引き起こすような物質を含む燃料などを使用した場合でも、高温部品である動翼7、静翼などの高温腐食などによる損傷が防止でき、かつ、ガスタービンの起動、停止によって生じる熱応力に対しても耐久性を有しているため、ガスタービンの長期安定運転、または高温部品の補修や交換期間の長期化や省略ができ、ガスタービンの運転ランニングコストの低減ができる。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、ガスタービン翼の信頼性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用してなるガスタービン翼の一実施形態の一部分の断面構成を示す模式図である。

【図2】セラミック層の気孔率に対するセラミック層の損傷発生までの回数を示す図である。

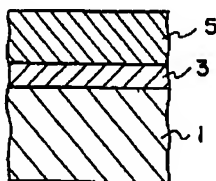
【図3】セラミック層の Sc_2O_3 含有量に対するセラミック層の損傷発生までの回数を示す図である。

【図4】本発明を適用してなるガスタービン動翼の一実施形態の概略構成を示す斜視図である。

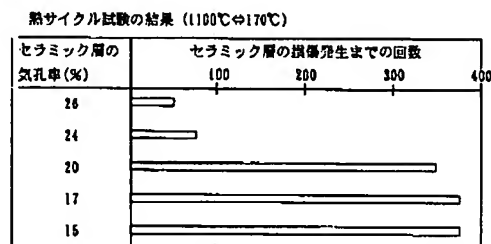
【符号の説明】

- 1 基材
- 3 結合層
- 5 セラミック層
- 7 ガスタービン動翼
- 9 翼
- 11 プラットホーム

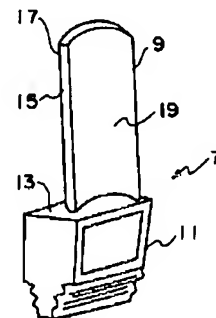
【図1】



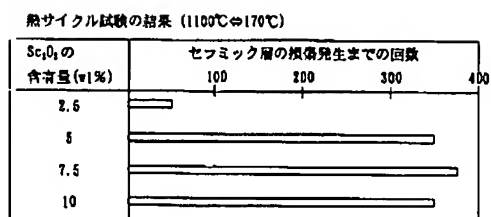
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 児島 慶享
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 和田 克夫
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社日立製作所日立事業所内

(72)発明者 土屋 利明
神奈川県横浜市鶴見区江ヶ崎4番1号 東
京電力株式会社エネルギー環境研究所内

(72)発明者 清水 雅典
神奈川県横浜市鶴見区江ヶ崎4番1号 東
京電力株式会社エネルギー環境研究所内

Fターム(参考) 3G002 EA05 EA06 EA08
4K031 AA08 AB03 CB09 CB10 CB14
CB15 CB22 CB27 CB42 CB49
DA04 EA10
4K044 AA01 AB10 BA12 BB03 BC02
BC11 CA11 CA24 CA29
4K062 AA01 AA10 BA17 BA20 CA02
CA04 DA10 EA01 FA20